

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JP971 U.S. PTO
10/084888
03/01/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-060657

[ST.10/C]:

[JP2001-060657]

出 願 人

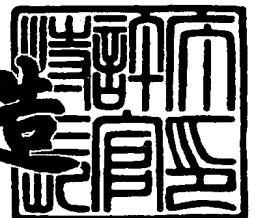
Applicant(s):

三菱製紙株式会社
セイコーエプソン株式会社

2002年 2月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3005821

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP-10127

【提出日】 平成13年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社
社内

 【氏名】 桶谷 稚夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社
社内

 【氏名】 徳永 幸雄

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式
会社社内

 【氏名】 堀 和人

【特許出願人】

 【識別番号】 000005980

 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078662

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 津国 肇

 【電話番号】 03(3502)7212

【選任した代理人】

 【識別番号】 100075225

【弁理士】

【氏名又は名称】 篠田 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9804870

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録材料の包装体、記録方法、及び記録物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インクジェット記録材料の最外のインク受容層面を保護するための保護シートを有するインクジェット記録材料の包装体であって、前記最外のインク受容層面と接する面の表面pHが前記インク受容層の表面pHに対して、その差が1.5以内である紙製保護シートを用いたことを特徴とするインクジェット記録材料の包装体。

【請求項 2】 インクジェット記録材料の最外のインク受容層面を保護するための保護シートを有するインクジェット記録材料の包装体であって、前記最外のインク受容層面と接する面が耐水性加工された紙製保護シート、またはプラスチック樹脂からなる保護シートを用いたことを特徴とするインクジェット記録材料の包装体。

【請求項 3】 前記インクジェット記録材料のインク受容層面の表面pHが3～6である請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録材料の包装体。

【請求項 4】 前記インクジェット記録材料のインク受容層が無機微粒子を主体に含有するものである請求項 1、2 または 3 に記載のインクジェット記録材料の包装体。

【請求項 5】 前記無機微粒子が気相法により合成されたシリカである請求項 4 に記載のインクジェット記録材料の包装体。

【請求項 6】 インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、前記記録媒体として請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料を用いることを特徴とする記録方法。

【請求項 7】 インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、前記記録媒体として請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料を用いることを特徴とする記録方法。

【請求項 8】 請求項 6 または 7 に記載の記録方法によって記録された記録物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録材料の包装体、記録方法、及び記録物に関し、特に最外のインク受容層面とその他（内側）のインク受容層面の印字後の色相の振れをなくしたインクジェット記録材料の包装体に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【 0 0 0 3 】

例えば、特開昭 5 5 - 5 1 5 8 3 号、同 5 6 - 1 5 7 号、同 5 7 - 1 0 7 8 7 9 号、同 5 7 - 1 0 7 8 8 0 号、同 5 9 - 2 3 0 7 8 7 号、同 6 2 - 1 6 0 2 7 7 号、同 6 2 - 1 8 4 8 7 9 号、同 6 2 - 1 8 3 3 8 2 号、及び同 6 4 - 1 1 8 7 7 号公報等の開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【 0 0 0 4 】

また、特公平 3 - 5 6 5 5 2 号、特開平 2 - 1 8 8 2 8 7 号、同平 1 0 - 8 1 0 6 4 号、同平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、同平 1 0 - 1 7 5 3 6 5 号、同平 1 0 - 1 9 3 7 7 6 号、同 1 0 - 2 0 3 0 0 6 号、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号、同平 1 1 - 2 0 3 0 0 号、同平 1 1 - 2 0 3 0 6 号、同平 1 1 - 3 4 4 8 1 号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。この気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数 nm ～ 数十 nm の超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカを主体と

するインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【0005】

上記インクジェット記録材料の製品形態は、数m～数十mの長尺のロール状態、あるいはシート物を数十枚～百枚程度堆積したシート堆積状態の形態が一般的である。これらの一般的な包装方法は、ロール状態の場合は、巻癖カールを考慮してインク受容層面を外巻にし、最上巻きに保護シートを1周以上巻き付けて、プラスチック樹脂袋に入れて外装箱に収納されており、シート堆積状態の場合は、最外（最上もしくは最下）のインク受容層面を保護するため保護シート（当紙ともいう）を最外面に当てがって、プラスチック樹脂袋に入れた状態で外装箱に収納されている。上記した最外面の保護シートは、従来から紙が一般的に用いられている。

【0006】

上記のように製品包装されたインクジェット記録材料をプリンター等で印字したとき、最外のインク受容層面と内側のインク受容層面で印字後の色相に振れが生じることが判明した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、プリンター等で印字する際、最外のインク受容層面と内側のインク受容層面で印字後の色相に振れが生じないインクジェット記録材料の包装体を提供することにある。本発明の他の目的は、前記包装体に包装されたインクジェット記録材料を用いた記録方法、及び該記録方法によって記録された記録体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の包装体によって基本的に達成された。

（1）インクジェット記録材料の最外のインク受容層面を保護するための保護シートを有するインクジェット記録材料の包装体であって、前記最外のインク受容層面と接する面の表面pHと前記インク受容層の表面pHとの差が1.5以内である紙製保護シートを用いたことを特徴とするインクジェット記録材料の包装体。

(2) インクジェット記録材料の最外のインク受容層面を保護するための保護シートを有するインクジェット記録材料の包装体であって、前記最外のインク受容層面と接する面が耐水性加工された紙製保護シート、またはプラスチック樹脂からなる保護シートを用いたことを特徴とするインクジェット記録材料の包装体。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明が適用されるインクジェット記録材料の製品包装体は、一般的に大きく2つに分けられる。1つは、数m～数十mの長尺シートをロール状に巻合わせたロール状の形態であり、もう1つは、最終仕様サイズに切断されたシートを数十枚～百枚程度積み重ねたシート堆積状の形態である。

【0010】

ロール状形態の場合、巻癖カール防止のためにインク受容層面が外面になるように外巻きにされることが多い。最上巻きには、その保護のために通常、保護シートが1周以上巻き付けられ、その状態でポリオレフィン樹脂等のプラスチック製の袋に入れられ、外装箱に収納されて最終の製品包装体に仕上げられる。

【0011】

一方、シート堆積状形態の場合、最外（最上もしくは最下）のインク受容層面には、その保護するために同サイズの紙製の保護シート（当紙とも言われている）が当てがわれ、その状態でポリオレフィン樹脂等のプラスチック製の袋に入れられ、外装箱に収納されて最終の製品包装体に仕上げられる。

【0012】

本発明に用いられる保護シートの一つの態様は、紙製の保護シートである。紙製の保護シートは、緩衝性効果、包装作業性、自動包装適性、及びコスト面で有利である。紙には多くの種類があるが、この中でも本発明は、紙の表面pHに注目し、インク受容層面の表面pHと近い表面pHを有する紙を用いることによって、最外のインク受容層面と内側にあるインク受容層面との印字後の色相の変化が防止できることを見い出した。即ち、上記した製品包装体において、内側のインク受容層面は、いずれもインクジェット記録材料の裏面と接するが、最外のインク受

容層面のみは保護シートと接する。製品包装後、上記の状態で保管されることによって、保護シートと接したインク受容層面の表面pHが保護シートの表面pHの影響を受け、内側のインク受容層面の表面pHと異なるという現象を招き、その結果インク受容層の表面pHの差が色相の変化をもたらすということが判った。

【0013】

従って、本発明は、最外のインク受容層面と接する紙製保護シートの表面pHがインク受容層面の表面pHに対して、その差が1.5以内であることを特徴とする。好ましくは、前記表面pHの差が1.0以内の紙製保護シートを用いることである。紙の表面pHは、パルプ製造時あるいは紙の抄造段階で任意のpHに調整が可能であり、所望のpHを有する紙を得ることができる。また、市販されている紙の中にも種々のpHのものがあり、適宜選択することができる。

【0014】

また、上記紙製保護シートとして、各種塗工紙も用いることができる。該塗工紙の塗工面が最外のインク受容層面と接するように当てがう場合は、塗工面の表面pHが対象となる。上記塗工紙の塗工層には、塗工紙として知られている各種薬品を含有させることができる。例えば、カオリン、クレー、サチンホワイト、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、シリカ、活性白土、レーキ、プラスチックピグメントのような各種顔料、スチレン・ブタジエン系、酢ビ・アクリル系、エチレン・酢ビ系、ブタジエン・メチルメタクリル系、酢ビ・ブチルアクリレート系等の各種ポリマーラテックス、ポリビニルアルコール、無水マレイン酸共重合体、アクリル酸・メタクリレート共重合体、酸化デンプン、エーテル化デンプン、エステル化デンプン、酵素変性デンプン、カゼイン、大豆タンパク等の結着剤等が挙げられる。

【0015】

本発明の保護シートに用いられる紙の厚みは、包装形態によって異なる。ロール状形態の場合は、巻き付ける必要性から比較的薄い紙が適しており、その厚みは30～200 μm 程度が適当である。シート堆積状形態の場合は、比較的高い剛直度が要求されるので、その厚みは150～1000 μm 程度が適当である。

【0016】

本発明の別の態様は、最外のインク受容層面と接する面を耐水性加工した紙製保護シートを用いることである。紙を基体とすることによって、前述したように紙本来の特性である緩衝性効果及び包装作業性（適度な剛直度が包装に有効）の利点を享受できる。上記態様において、耐水性加工する面は、両面であってもよい。ここで、耐水性加工とは、紙の表面に疎水性のプラスチック樹脂フィルムをラミネート、もしくはプラスチック樹脂層を塗布することである。プラスチック樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーもしくはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体あるいはこれらの混合物、またはポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等が用いられる。

【0017】

他の耐水性加工として、紙の表面に電子線硬化樹脂層あるいは紫外線硬化樹脂層を塗布し、電子線あるいは紫外線を照射して硬化する方法が挙げられる。

【0018】

更に、他の耐水性加工として、撥水性処理が挙げられる。用いられる撥水剤としては、例えば、（1）メチルヒドロジエンポリシロコサン、水酸基末端ジメチルポリシオキサン、ジメチルポリシロキサン等のシリコンオイル、シリコンオイルエマルジョン、ナトリウムメチルシリコネートなどのシリコン系撥水剤、または、シリコン系撥水剤にチタン酸ブチル、あるいはアルミニウム、スズ、鉛、亜鉛などの有機酸塩を助剤として添加したもの、（2）パラフィンワックス、ワックスエマルジョン、あるいはこれらのワックスとにアルミニウム塩、ジルコニウム塩などの金属塩を併用したもの、（3）オキシ塩化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモンなどのジルコニウム有機化合物、（4）ステアロイルメチルアミド、メチレンピリジウム塩などの第4級アンモニウム塩、（5）N-メチロールステアリン酸アミドなどのN-メチロール脂肪酸アミド、（6）パーフロロモノカルボン酸クロロ錯塩、アクリル酸フッ化アルキルエステルなどのフロロカーボン類などが挙げられる。これらの撥水

剤は、水あるいは有機溶剤に溶解して、紙基体に塗布または含浸することができる。

【0019】

上記した耐水性加工のための樹脂層の厚みは、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度が適当である。保護シートの基体となる紙の厚みは、前述した紙製保護シートの場合と同程度かやや薄いものが用いられる。保護シートのインク受容層面と接する面を耐水性加工することによって、紙製保護シートの紙基体のpHの影響を極めて小さくすることが可能となる。

【0020】

本発明の更に別の態様は、プラスチック樹脂からなる保護シートを用いることである。ここで用いられるプラスチック樹脂としては、前述したプラスチック樹脂が挙げられる。プラスチック樹脂製保護シートの厚みについても、前述した紙製保護シートの厚みと同様である。

【0021】

本発明の包装体に適用するインクジェット記録材料は、特に制限されないが、支持体上に無機微粒子を主体に含有するインク受容層を少なくとも1層有するインクジェット記録材料が好適である。無機微粒子としては、シリカ、炭酸カルシウム、アルミナもしくはアルミナ水和物、または珪酸マグネシウム等が挙げられるが、好ましくはシリカ微粒子及びアルミナもしくはアルミナ水和物である。特に好ましくはシリカであり、更に気相法シリカが好ましい。

【0022】

気相法シリカを主体に含有するインク受容層は、印字後の耐水性、耐光性、光沢性及び発色性や、気相法シリカの分散安定性及び粘度等の塗布液の液物性の安定性等を総合的に見て、その膜面pH（表面pH）は $3 \sim 6$ が好ましく、さらには $3 \sim 5$ が好ましい。しかしながら、その反面、このpH領域は、特にシアンインク発色性のpH依存性が大きく、前述したように保管中に最外と内側のインク受容層の表面pHに差が生じることによってシアンインクの発色性が変化するという問題が起こる。

【0023】

本発明において、無機微粒子をインク受容層中に主体に含有するとは、インク受容層の全固形分に対して無機微粒子を50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有することである。無機微粒子を主体に含有することによって、インク受容層が多孔質の空隙層となり、インク吸収性が向上する。特に気相法シリカは、平均一次粒子径が数nm~数十nmと超微粒子であるが故に高い光沢が得られる。その反面、他の無機微粒子を用いた場合に比べて表面の平滑性が高く、前記した保護シートとの密着性が高くなり、保護シートの影響を受けやすくなる。

【0024】

このように、本発明の包装体は、インク受容層に気相法シリカを用いたときに特に好適である。合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。湿式法シリカとしては、(1) ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または(2) このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、(3) シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから10ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には(4) シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0025】

本発明に好ましく用いられる気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0026】

本発明に用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、30nm以下が好ましく、より高い光沢を得るためには、15nm以下が好ましい。更に好ましくは一

次粒子の平均粒径が3～15nmでかつBET法による比表面積が200m²/g以上の気相法シリカである。特に好ましくは、平均一次粒子径が3～10nmでかつBET法による比表面積が250～500m²/gの気相法シリカを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0027】

本発明において、インク受容層には、無機微粒子を8g/m²以上含有するのが好ましく、10～30g/m²の範囲で用いるのがより好ましい。インク受容層には、無機微粒子とともに親水性バインダーが用いられる。親水性バインダー量は、無機微粒子に対して35重量%以下が好ましく、特に10～30重量%が特に好ましい。親水性バインダー量の比率が大きくなるとインク吸収性が低下する。

【0028】

本発明において、無機微粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0029】

ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度200～5000のものが好ましい。

また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0030】

本発明は、上記親水性バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシー-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、米国特許第3, 288, 775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3, 635, 718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2, 732, 316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3, 103, 437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3, 017, 280号、同2, 983, 611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3, 100, 704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3, 091, 537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロムミョウバン、硫酸ジルコニウム、ホウ酸及びホウ酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にホウ酸またはホウ酸塩が好ましい。

【0031】

本発明のインク受容層は、カチオン性化合物を含有するのが好ましい。カチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアルキルジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、アルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-11578

0号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

【0032】

これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。

【0033】

本発明において、インク受容層及び紙製保護シートの表面pHは、J. TAPPI紙パルプ試験方法N0. 49に記載の方法に従って、インク受容層面もしくは保護シートのインク受容層面と接する面に蒸留水を滴下し、30秒後に測定した表面pHである。

【0034】

インク受容層のpHは、塗布液の段階で調整するのが好ましいが、塗布液のpHと塗布乾燥された状態での表面pHとは必ずしも一致しないため、塗布液と表面pHとの関係を予め実験等によって求めておくことが所定の表面pHにするために必要である。インク受容層塗布液のpHは、酸またはアルカリを適当に組み合わせて行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【0035】

本発明のインク受容層は、更に被膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させ

た粒子)を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0036】

本発明において、インク受容層に界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受理層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせる使用の場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001～5gが好ましく、より好ましくは0.01～3gである。

【0037】

本発明において、インク受容層には更に、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0038】

本発明のインクジェット記録材料に用いられる支持体としては耐水性支持体が好ましい。耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙の両面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約50～300 μ m程度が好ましい。

【0039】

上記耐水性支持体の中でも特に樹脂被覆紙が好ましく用いられる。樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1

種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0040】

さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0041】

また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は $30 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0042】

樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0043】

また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるものが好ましい。

【0044】

本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出

コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 μm の厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0045】

本発明において、インク受容層を上記した支持体に塗布する場合の塗布方式は、特に限定されず、公知の塗布方式を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【0046】

本発明のインクジェット記録材料は、インク受容層を2層以上設けてもよく、また、これらのインク受容層の下方、中間あるいは上方に、支持体との接着改良やインク受容層の保護のために、下塗り層、中間層、保護層、膨潤層等を設けてもよく、または支持体の反対側に裏塗り層を設けてもよい。本発明のインク受容層面の表面pHは、インク受容層の上に保護層や膨潤層等を塗設した場合、それらを含んだ表面pHである。

【0047】

【実施例】

実施例1

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。尚、部とは固形分重量部を意味する。

【0048】

支持体として、LBKP（50部）とLBSP（50部）のバルブ配合からなる $120\text{g}/\text{m}^2$ の基紙の表面に低密度ポリエチレン（70部）と高密度ポリエチレン（20部）と酸化チタン（10部）からなる樹脂組成物を、表面側に $18\text{g}/\text{m}^2$ 、裏面側に $25\text{g}/\text{m}^2$ 塗布してなる樹脂被覆紙を用意した。

【0049】

上記支持体上に下記組成のインク受容層を塗布、乾燥してインクジェット記録材料を作成した。このインク受容層の塗布に際し、まず気相法シリカをホモゲナイザーで水系分散媒（エタノールを5重量%含む）中で十分分散して気相法シリカの濃度が20重量%の分散液を作成し、続いて、下記に示す添加剤を加えて、気相法シリカの濃度が10重量%の塗布液を作製した。尚、このインク受容層の塗布乾燥後の表面pHが3.7になるように、塗布液のpHを予め調整した。

【0050】

＜インク受容層＞

気相法シリカ	$19\text{g}/\text{m}^2$
--------	-------------------------

（平均一次粒径7nm、BET法による比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ ）

アルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物	$0.6\text{g}/\text{m}^2$
----------------------	--------------------------

（カチオン性ポリマー、重量平均分子量約7千）

ポリビニルアルコール	$4.7\text{g}/\text{m}^2$
------------	--------------------------

（商品名：PVA235、（株）クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500）

ホウ酸	$0.7\text{g}/\text{m}^2$
-----	--------------------------

界面活性剤	$0.06\text{g}/\text{m}^2$
-------	---------------------------

（商品名：SWAM AM-2150、日本サーファクタント製）

【0051】

上記のように作製したインクジェット記録材料を、幅127mm、巻長さ10mのロール状態にスリット（切断）した。この際、インク受容層面が外面になるように紙管（コア）に巻き付けてロール状態の形態に仕上げた。ロール状物の最上巻きには、保護シートを2周巻き付け、更にポリエチレン製の包装袋に入れ、その状態で外装箱に収納して製品包装体とした。

【0052】

上記製品包装体を作製するに際し、下記に示すような表面pHの紙製保護シートを用いた。紙の種類は、いずれも厚み100 μmのクラフト紙である。

保護シートA：表面pH4.0

保護シートB：表面pH4.5

保護シートC：表面pH5.0

保護シートD：表面pH5.5

保護シートE：表面pH6.0

【0053】

上記した5種類の紙製保護シートを用いて作製したインクジェット記録材料の製品包装体を50℃の条件下に1日保管した後、保護シートと接する最上巻きのインク受容層面及び内側のインク受容層面にプリンターで印字して色相を評価した。評価に際し、プリンターとしてセイコーエプソン社製PM-800Cを用いて、CMYKインクで濃度が1.5程度になるようにそれぞれの色のベタ画像を印字した。印字後、それぞれの色のベタ画像について、JIS-Z8722で規定される測定方法に従い、JIS-Z8730に規定される、明度指数 L^* 、知覚色度指数 a^* 及び b^* の値を、濃度計（GRETAG社製のSpectrolino）で測定し、下記数1で表される ΔE^*_{ab} 値を求めた。その結果を表1に示す。表中、 ΔE^*_{ab} 値が小さいほど色相の変化が小さいことを表す。

【0054】

【数1】

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(L_A^* - L_B^*)^2 + (a_A^* - a_B^*)^2 + (b_A^* - b_B^*)^2}$$

【0055】

数1中、 L_A^* 、 a_A^* 及び b_A^* は、最上巻きインク受容層面の測定値であり、 L_B^* 、 a_B^* 及び b_B^* は、内側のインク受容層面の測定値である。

【0056】

【表 1】

保護シート	ΔE^*ab				pH 差	備考
	C	M	Y	K		
A	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	本発明
B	0.4	0.3	0.3	0.2	0.8	本発明
C	0.8	0.4	0.5	0.3	1.3	本発明
D	2.6	0.5	0.7	0.4	1.8	比較
E	4.6	0.6	0.8	0.4	2.3	比較

表中、pH 差は、インク受容層面の表面 pH と各保護シートの表面 pH との差である。

【0057】

上記結果から、本発明は色相の変化が小さいが、比較は特に C（シアン）ベタ画像の色相変化が大きいことが判る。本発明の中でも、特にインク受容層面の表面 pH と保護シートの表面 pH との差が 1.0 以内である保護シート A、B を用いたものが色相の変化がより小さいことが判る。

【0058】

実施例 2

実施例 1 と同様にしてインクジェット記録材料を作製し、シートサイズ（329 mm×483 mm）に切断して、20 枚を同じ向きに重ね合わせたシート堆積状形態に仕上げた。最外（最上）のインクジェット記録材料シートのインク受容層面には、その保護のために保護シートを当てがい、更にポリエチレン製包装袋に入れ、その状態で外装箱に収納して製品包装体を作製した。

【0059】

上記製品包装体を作製するに際し、実施例 1 と同様な表面 pH の紙製保護シート（A1～E1）を用いた。但し、紙の厚みを 400 μ m に変更した。

【0060】

上記した 5 種類の紙製保護シートを用いて作製したインクジェット記録材料の製品包装体を 50℃ の条件下に 1 日保管した後、保護シートと接する最上のイン

ク受容層面及び内側のインク受容層面に、実施例 1 と同様に印字し、色相を評価した。その結果、実施例 1 と同様な結果が得られた。即ち、保護シート A 1（表面 pH 4. 0）、B 1（表面 pH 4. 5）及び C 1（表面 pH 5. 0）を用いた本発明は、色相の変化が小さかったが、保護シート D 1（表面 pH 5. 5）及び E 1（表面 pH 6. 0）を用いた比較は、特に C ベタ画像の色相の変化が大きかった。

【 0 0 6 1 】

実施例 3

実施例 1 と同様にしてインクジェット記録材料を作製し、同様にしてロール状態に仕上げ、同様にして製品包装体を作製した。但し、保護シートを下記に示すものに代えた。

保護シート F：実施例 1 の保護シート E の片面にポリエチレン樹脂を厚み 2 0 μ m になるように被覆した。上記ポリエチレン樹脂面がインク受容層面と接するように包装した。

保護シート G：厚み 5 0 μ m のポリエチレン樹脂フィルムからなる保護シート。

【 0 0 6 2 】

また、実施例 2 と同様にして、シート堆積状態に仕上げ、同様にして製品包装体を作製した。但し、保護シートを下記に示すものに代えた。

保護シート H：実施例 2 の保護シート E 1 の片面にポリエチレン樹脂を厚み 2 0 μ m になるように被覆した。上記ポリエチレン樹脂面がインク受容層面と接するように包装した。

【 0 0 6 3 】

上記保護シートを用いて製品包装したものについて、実施例 1 と同様に印字後の色相評価した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

【表 2】

製品包装体	保護シート	ΔE^*ab				備考
		C	M	Y	K	
ロール状物	F	0.1	0.2	0.2	0.1	本発明
ロール状物	G	0.1	0.2	0.2	0.2	本発明
シート状物	H	0.1	0.2	0.2	0.1	本発明

【0065】

上記結果から、保護シートのインク受容層面と接する面にポリエチレン樹脂層で耐水性加工を施した紙製保護シートF及びH、並びにポリエチレン樹脂フィルムからなる保護シートGを用いた本発明は、色相の変化が実施例1、2より更に小さいものであった。上記保護シートFとGでは、包装作業性、自動包装適性の面で紙製保護シートFの方が優れていた。

【0066】

実施例4

実施例3の保護シートFを用いて、実施例3と同様にロール状物の製品包装体を作製した。但し、インクジェット記録材料のインク受容層面の表面pHを、2.5、3.5、4.5、5.5、6.5に変化したものを作製した。実施例1と同様に印字試験した結果、色相の変化を表す ΔE^*ab は、いずれも実施例3と同様に小さかった。

【0067】

更に、上記インク受容層面の表面pHを変化したそれぞれのインクジェット記録材料について、オリジナル画像の色再現性、耐水性、及びインク受容層の塗布面質の評価を以下の方法で相対評価した。

＜オリジナル画像の色再現性＞

実施例1と同じプリンター及びインクを用いて、オリジナル画像であるカラー画像を印字し、オリジナル画像と印字画像の色相を比較した。

＜耐水性＞

35℃80% (RH) の条件下に2日間放置した後、細線画像の滲みを評価した。

＜塗布面質＞

インク受容層面を目視で観察し、塗布スジやハジキ等の塗布欠陥、表面亀裂等の発生状況を調査した。

【0068】

＜オリジナル画像の色再現性の評価結果＞

(良好) pH3.5=pH4.5=pH5.5=pH6.5>>pH2.5

＜耐水性＞

(良好) pH2.5=pH3.5=pH4.5>pH5.5>pH6.5

＜塗布面質＞

(良好) pH2.5=3.5=pH4.5>pH5.5>>pH6.5

【0069】

上記結果より、インク受容層の表面pHは、3～6が好ましく、更に3～5が好ましいことが判る。

【0070】

【発明の効果】

上記の結果から明らかなように、本発明の包装体は、印字画像の色相にバラツキのない高性能なインクジェット記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 最外のインク受容層面と内側のインク受容層面で印字後の色相に振れが生じないインクジェット記録材料の包装体を提供する。

【解決手段】 インクジェット記録材料の最外のインク受容層面を保護するための保護シートを有するインクジェット記録材料の包装体であって、前記インク受容層面と接する面の表面pHが前記インク受容層の表面pHに対して、その差が1.5以内である紙製保護シートを用いたこと、または前記インク受容層面と接する面が耐水性加工された紙製保護シートまたはプラスチック樹脂からなる保護シートを用いた包装体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005980]

1. 変更年月日 2000年11月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
氏 名 三菱製紙株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002369]

1. 変更年月日 1990年 8月20日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
氏 名 セイコーエプソン株式会社